Die Silikatschmelzen

(II. Mitteilung)

von

C. Doelter,

k. M. k. Akad.

(Mit 4 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Meine am 18. Februar d. J. vorgelegte Arbeit über Silikatschmelzen bezog sich zum größeren Teil auf Beobachtungen an erstarrten Schmelzen und auf die Bestimmungen der Schmelzpunktskurven von Silikatgemengen. Meine damals begonnenen Studien, welche die direkte Beobachtung der erstarrenden Schmelze unter dem Mikroskop beabsichtigen, habe ich fortgesetzt und eine größere Anzahl von Schmelzen auf diese Weise untersucht. Durch die Unterstützung der kaiserl. Akademie war es mir möglich, eine größere Anzahl von Quarzschälchen und Mikroskopöfen anzuschaffen. Schwierigkeit bereitet die Beschaffung des Materials, da nur Kristalle verwendet werden sollen, die möglichst rein sind.

Das Kristallisationsmikroskop für hohe Temperaturen.

In meiner ersten Mitteilung gab ich die Abbildung des elektrischen Ofens, welcher auf den Mikroskoptisch gestellt wird; es erwies sich jedoch die Konstruktion eines besonderen Mikroskopes zur Beobachtung erstarrender Silikatschmelzen als notwendig.

Dasselbe unterscheidet sich von den petrographischen Mikroskopen durch entsprechenden Abstand zwischen Objektiv

und Mikroskoptisch. Es ist unten mit einem Nicol und einer Irisblende versehen.

Jedes Nicol ist für sich drehbar, ebenso ist der Tisch des Mikroskopes drehbar und die Umdrehung meßbar.

Der große Abstand zwischen Mikroskoptisch und dem Objektiv gestattet nun höhere Öfen als den früher beschriebenen zur Verwendung zuzulassen. Dies ist notwendig, wenn man die Temperatur bis 1400° erhöhen will.

Für Temperaturen bis 1260° ungefähr bediene ich mich des kleineren Ofens, der eine Höhe von zirka 54 *mm* hat; um die Temperatur noch mehr steigern zu können, wurde von der Firma W. C. Heraeus in Hanau ein höherer Ofen konstruiert (zirka 80 *mm* Höhe). Durch die gute Abkühlung der Objektivlinse vermittels Wasser, welches durch eine Kältemischung geflossen, gelingt es, diese Linse in unmittelbarste Nähe des Ofens zu bringen und daher auch etwas stärkere Vergrößerungen anzuwenden. Als Okular verwende ich Nr. 4.

Mikrometrische Messungen vermittels eines Mikrometerokulars sind durchführbar

Die Adaptierung eines photographischen Apparates ist im Gange, um die verschiedenen Erstarrungsstadien wiederzugeben.

Als Objektträger dienen kleine Quarzglasschälchen (aus geschmolzenem Bergkristall), die vermittels eines Platinträgers an jedem beliebigen Punkte des Ofens anzubringen sind.

Nebenstehend eine Abbildung des von C. Reichert in Wien konstruierten Mikroskopes.

Da bei sehr hoher Temperatur die Interferenzfarben nicht sichtbar sind, so ist man zur Unterscheidung auf die Kristallform angewiesen, auch die geringere oder stärkere Brechbarkeit kann beobachtet werden. Da es sich aber nur um wenige Kristallarten handelt, so ist die Unterscheidung nicht so schwierig. Manche Mineralien scheiden sich mehr faserig ab, so mitunter der Augit, der oft außer deutlichen Kristallnadeln auch garbenförmige Aggregate bildet und ebenso der Nephelin; letzterer läßt sich gut an den selten fehlenden trigonalen und hexagonalen Wachstumsformen erkennen. Selbstverständlich wird man auch die nachträgliche Untersuchung der erstarrten

Schmelze vornehmen, um die erhaltenen Resultate zu kontrollieren.

Es wurde eine Reihe von Mischungen teils von zwei, teils von drei Komponenten hergestellt, aus diesen wurde ein Glas

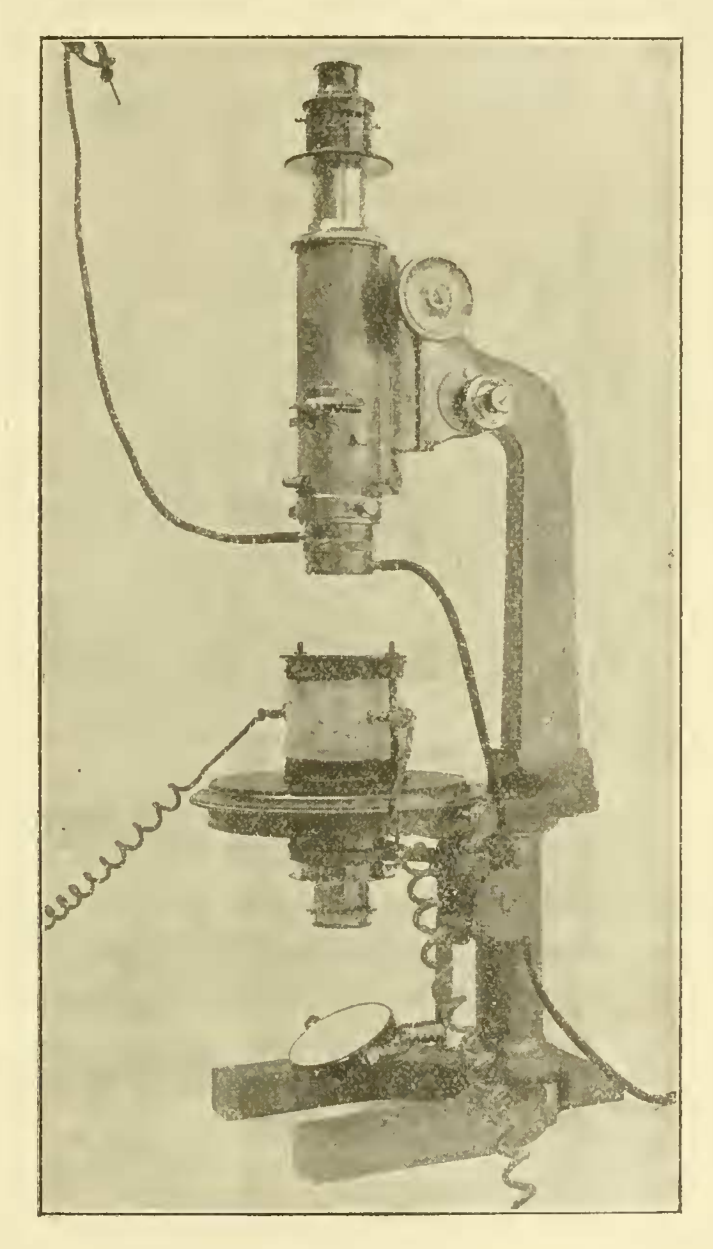


Fig. 1.
Kristallisationsmikroskop für hohe Temperaturen.

geschmolzen und davon ein dünner Schliff hergestellt, dessen Erstarrung beobachtet wurde.

Die Erstarrungszeit betrug in dieser Beobachtungsreihe zirka zwei Stunden; die Versuche wurden aber derart aus-

geführt, daß von zehn zu zehn Grad abgekühlt wird und dann durch 10 Minuten ein Stillstand in der Abkühlung eintritt, dann herrscht während dieser 10 Minuten konstante Temperatur und es können die Kristalle sich langsam abscheiden; hierauf wird wieder um 10° gekühlt und durch 10 Minuten die Temperatur wieder konstant gehalten u. s. f. Die Abkühlung um 100° erfolgt demnach in ungefähr 100 Minuten. Um die langsame Abkühlung zu erreichen, ließ ich einen besonderen kleinen Widerstand konstruieren, der eben sehr langsam die Ampèrezahl verringert.

Für den Ofen ist ein Verbrauch von höchstens 5 Ampère nötig und kann die Verringerung so langsam erfolgen, daß man durch lange Zeit die Temperatur konstant erhalten kann und sogar eine Einstellung auf 5° erreichen kann.

Es wurden Mischungen von zwei Komponenten und solche von drei untersucht. Da außer den direkten Beobachtungen unter dem Mikroskop auch noch Versuche mit den in Tiegeln durch zirka 7 Stunden erstarrten Schmelzen vorlagen, so war ein Vergleich möglich. Die Resultate waren fast stets dieselben.

I. Mischungen von zwei Komponenten.

1. Mischungen von Labradorit und Augit. Über die Beobachtungen an erkalteten Schmelzen und über die Schmelzpunkte derselben wurde bereits früher berichtet. Es wurden untersucht die Mischungen Labradorit, Augit im Verhältnis 2:1, 9:1.

Mischung von 2 Labradorit, 1 Augit. Schmelzpunkt 1150°. Maximaltemperatur 1240°.

Bei 1150° keine Kristallbildung.
» 1140° einzelne sehr seltene Augitmikrolithe.
» 1130° stärkere Augitbildung, gleichzeitig bilden sich einzelne rundliche Magnetite.
» 1120° scheiden sich viele Augitkristalle ab, ganze garbenförmige Gruppen, nur wenig Plagioklas.
» 1110° Fortsetzung der Augitbildung.
» 1105° scheidet sich der Plagioklas mesostatisch ab, gleichzeitig weitere Augitbildung.

Bei 1100° reichliche Plagioklasbildung, massenhafte Filzbildung, wobei der Filz aus kleinen Nadeln von Plagioklas besteht.
» 1090° scheiden sich zwischen den früher gebildeten Augiten noch größere Plagioklasnadeln ab.
» 1075 bis 1060° weitere Plagioklasbildung zwischen den Augiten.
» 1050° starr.

. Mischung von 9 Labradorit, 1 Augit. Schmelzpunkt 1150°. Maximaltemperatur 1260°.

Bei 1150° findet keine Ausscheidung statt.
» 1145° sehr wenige Augitnadeln und Büschel an sehr vereinzelten Stellen.
» 1140° starke Plagioklasbildung, dieselbe zeigt sich wie eine Mesostasis.
» 1130° noch Augitnadeln in größerer Menge, gleichzeitig Plagioklasbildung.
» 1100° weitere allgemeine Plagioklasbildung.
» 1075° sehr viel Plagioklasnadeln.
» 1040° bilden sich noch Plagioklasnadeln.
» 1020° starr.

Demnach bildet sich hier zuerst eine Spur von Augit, dann folgt starke Plagioklasbildung, wieder Augit und schließlich bis zur Erstarrung fortwährend Plagioklasausscheidung.

2. Mischung von 3 Anorthit, 1 Hedenbergit. Schmelzpunkt 1180°. Maximaltemperatur 1200°.

Bei 1140° Augitbildung in sehr geringer Menge.
» 1030° scheidet sich Plagioklas ab.
» 1000° Anorthitbildung fast gleichzeitig damit:
» 990° Augitbildung in größerer Menge.
» 960° starr.

Also zuerst Ausscheidung kleiner Augitmengen, dann die Hauptbildung des Plagioklases, hierauf größere Plagioklas-Augitbildung.

3. Mischung von Labradorit und Olivin. Es wurde die früher[1] erwähnte Mischung 3:1 unter dem Mikroskop untersucht.

Mischung von 3 Labradorit, 1 Olivin. Schmelzpunkt 1190°. Maximaltemperatur 1255°.

Bei 1150° Spuren von Magnetit.
» 1145° stark brechende Nadeln von Olivin, oft aufeinander senkrecht stehend (Fig. 2) oder Winkel von 45° bildend.
» 1140° weitere Bildung solcher Nadeln.
» 1120° keine Veränderung.
» 1110° Plagioklasbildung.
» 1080° starke Plagioklasbildung (filziges Aggregat von Nadeln), vielleicht Olivin?
» 1060 bis 1040° bilden sich Plagioklasnadeln.
» 1020° starr.

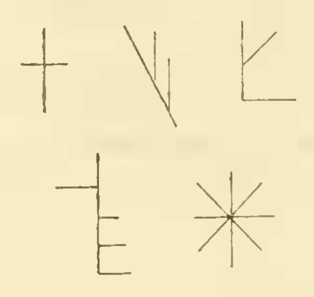


Fig. 2.

Aus dem Augit scheidet sich etwas Magnetit aus, dann unzweifelhafter Olivin, zum Schluß Labradorit.

4. Mischungen von Augit und Olivin.

Mischung von 10 Olivin, 90 Augit. Schmelzpunkt 1160°. Maximaltemperatur 1230°.

Bei 1155° bilden sich lange Olivinnadeln.
» 1150° Magnetitbildung.
» 1140° bilden sich Augitnadeln, gleichzeitig daneben etwas Olivin.

[1] Diese Sitzungsber., Februarheft, 1904.

Bei 1135° erscheinen größere Olivine, tafelartig, gleichzeitig.
» 1130° starke Augitbildung.
» 1125 bis 1100° starke Augitbildung.
» 1050° starr.

Der Olivin ist das erste Ausscheidungsprodukt, aber Olivin und Augit bilden sich zwischen 1140 bis 1130° auch gleichzeitig, später scheidet sich nur Augit ab.

Angewandt wurde hier ein gelblichgrüner Chrysolith aus Ceylon, dessen chemische Zusammensetzung Michaela Vučnik durch eine Analyse feststellte.

Sie erhielt folgende Zahlen:

Analyse eines Olivins von Ceylon:

SiO_2	40·21
FeO	11·33
MgO	47·48
CaO	0·57
	99·59

Dies entspricht einer ungefähren Mischung von

$$8\,(Mg_2SiO_4)$$
$$(Fe_2\,SiO_4).$$

Der Schmelzpunkt beträgt zirka 1310°.

Mischung von Augit 4 und Olivin 1. Schmelzpunkt 1180°. Maximaltemperatur 1260°.

Erste Ausscheidung bei 1150°. Einzelne Nadeln von Olivin.

Bei 1140° weitere Bildung von Olivin in einzelnen Kristallen.
» 1110° scheidet sich Magnetit ab, aber nur in sehr geringer Menge. Es bilden sich noch Olivine, Spur von Augit.
» 1090° starke Augitbildung.
» 1020° dasselbe.
» 1000 bis 960° weitere Augitbildung.
» 940° starr.

Demnach scheidet sich von 1150 bis 1100° Olivin ab mit Spuren von Magnetit bei 1110°, hierauf kommt bis 960° die Augitbildung, bei 1100° findet neben reichlicher Olivinbildung

auch Abscheidung von geringer Menge von Magnetit und Augit statt.

Mischung von 1 Hedenbergit, 2 Leucit. Schmelzpunkt 1150°.

Dieser Versuch ergab, da etwas zu rasche Abkühlung eintrat, nur Bildung von Augit zwischen 1100 bis 1050°. Der Leucit erstarrte glasig.

6. Mischungen von Albit und Olivin.

Mischung von 1 Albit und 1 Olivin.[1] Schmelzpunkt 1140°. Maximaltemperatur 1180°.

Die erste Ausscheidung erfolgte bei

1085°. Kleine Nadeln, wahrscheinlich Olivin, es waren aber nur 3 bis 4 zu beobachten.
1075°. Magnetitbildung.
1060°. Es bilden sich unregelmäßige kurze Nadeln von Olivin, gleichzeitig Magnetitkörner.
1040°. Skelettartige Plagioklase.
1020°. Undeutliche Nadeln.
1010°. Magnetitbildung und Plagioklasbildung. (Eutektikum?)
1000 bis 980°. Glasbildung.
960°. Starr.

Demnach bildet sich hier zuerst etwas Olivin, dann der in der Mischung nicht vorhanden gewesene Magnetit, hierauf Plagioklas (wahrscheinlich Andesin), dann wieder Magnetit und das reichlich vorhandene Albitglas.

Mischung von Albit 4, Olivin 1. Schmelzpunkt 1150°. Maximaltemperatur 1185°.

Die erste Bildung erfolgt erst bei

1120°. Es scheidet sich Magnetit aus.
1110°. Einzelne Olivinnadeln, fast gleichzeitig:
1105°. Magnetitbildung.

[1] Es war hier und bei dem nächsten Versuche ein Olivin, angeblich von Almeklovdal (?), der ein Kalkeisenolivin ist, angewendet worden.

1100°. Größere Olivine, vereinzelt.
1090°. Vermehrung der Olivine.
1070°. Ebenso.
1030°. Olivinskelette mit rechtwinkeligen Achsen, gleichzeitig.
1020°. Massenhafte Plagioklasabscheidung.
1000°. Ebenso.
980°. Starr.

Der in der Mischung nicht vorhandene Magnetit, welcher aus der dissoziierten Schmelze durch chemische Reaktion sich bildete, scheidet sich zuerst ab, dann folgt der Olivin, welcher sich zu gewissen Zeiten in deutlichen Kristallen, zu anderen in Skeletten abscheidet, das hängt aber von der Abkühlung ab; war diese etwas rascher, so bilden sich Skelette, bei langsamer größere Kristalle. Der zuletzt ausgeschiedene Plagioklas war, wie andere Versuche derselben Mischung in größeren Gefäßen zeigten, kein Albit, er hatte dem Olivinsilikat Kalk entnommen.

7. Mischung aus 1 Augit und 1 Eläolith. Schmelzpunkt 1120 bis 1130°. Maximaltemperatur 1185°.

Bei 1110° Bildung kleiner Augitnadeln in reichlicher Menge.
» 1100° Bildung von faserigem Nephelin, gleichzeitig daneben auch Augitbildung.
» 1090° weitere Bildung von Nephelin und etwas Augit.
» 1070° Wachsen der Nepheline.
» 1040° Glasbildung.
» 1030° ganz starr.

Demnach bildet sich unbestritten der Augit zuerst; das Gemenge war nicht ganz kristallinisch erstarrt, indem sich noch etwas Glas zwischen den Kristallen vorfand.

Bei den Mischungen Eläolith-Augit konstatierte B. Vukits, daß die Schmelzpunktskurve der Gläser fast horizontal verläuft.

II. Mischungen von drei Komponenten.

Mischung von 5 Olivin, 35 Labradorit und 60 Augit. Schmelzpunkt 1200°. Maximaltemperatur 1250°.

Bei 1195 bis 1190° Magnetit- und Olivinbildung.
» 1190° starke Augitbildung, wenig Olivin.
» 1170 und 1160° starke Augitbildung.
» 1150° Wachsen der vorhandenen Augite.
» 1130° Plagioklasbildung.
» 1120° ebenso, daneben beobachtet man vereinzelt das Wachsen der Augite.
» 1110° Wachsen der Plagioklase, etwas Augit.
» 1090° weitere Plagioklasbildung.
» 1060° starr.

Die bei 1120° wachsenden Kristalle müßten nach ihrer Bildung noch Zonenstruktur zeigen, da die Zusammensetzung der Schmelze ja eine andere war.

Diese Mischung bot auch interessante Aufschlüsse über die Kristallisationsgeschwindigkeit des Augits. Es bilden sich zuerst wenige kurze Nadeln und vereinzelte Kriställchen mit mehr Anlehnung zu breiteren Tafeln bis 40° Unter-

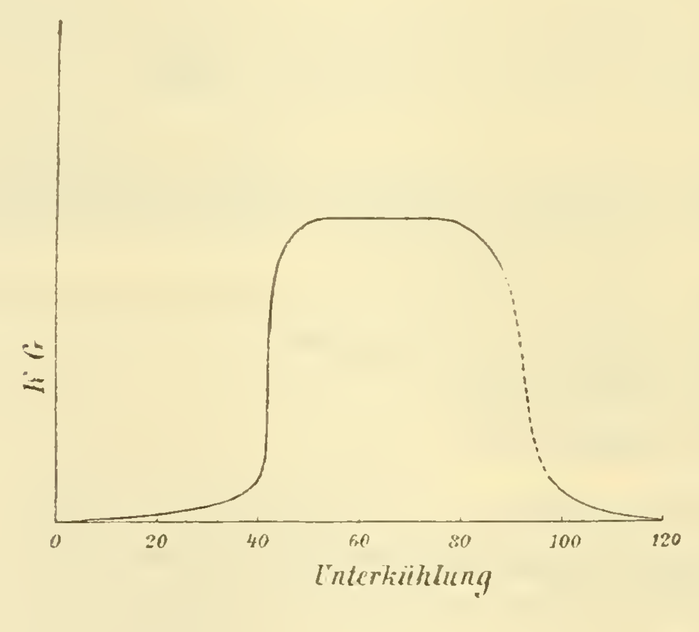


Fig. 3.

kühlung, hierauf sieht man einzelne Nadeln wachsen und länger werden, es bilden sich aus kleineren größere Nadeln und es schießen auch direkt plötzlich sehr große Nadeln an, es ist dieser Raum zwischen 40 bis 70° Unterkühlung gelegen; hierauf scheinen sich höchstens noch winzige Kriställchen zu

bilden, sei es, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit abgenommen hat, sei es, daß keine Augitsubstanz mehr vorhanden ist. Demnach wäre hier die Kurve viel spitzer als bei der Kristallisation des Augites, wenn derselbe allein geschmolzen wird.[1]

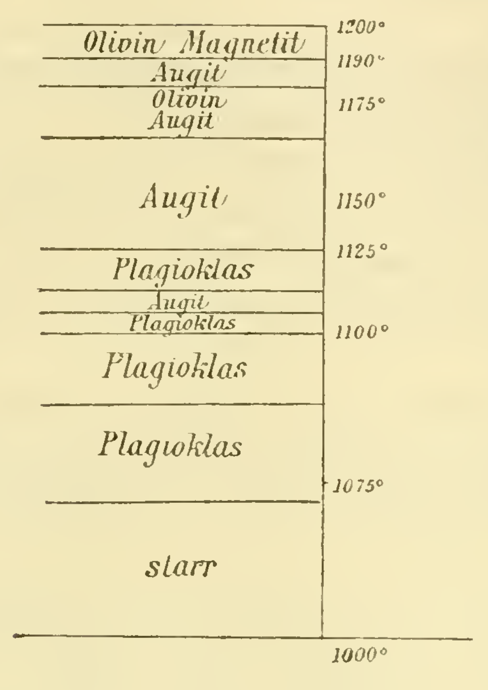


Fig. 4.

Mischung von 15 Olivin, 50 Labradorit, 35 Augit. Schmelzpunkt 1190 bis 1200°. Maximaltemperatur 1220.

Bei 1160° bildete sich Olivin in längeren Nadeln.
» 1150° etwas Augit, auch Olivin.
» 1145° kleine Mengen von Plagioklas und Augit.
» 1130° Bildung von viel Augit, fast gleichzeitig:
» 1125 bis 1100° Plagioklasbildung.
» 1060 » 1020° erneuerte Plagioklasbildung.
» 1020° fest.

Daher zwischen 1160 bis 1150° Olivinbildung;
bei 1150 » 1120° Augitbildung;
von 1145° an Plagioklasbildung.

Bei 1150 bis 1145° schieden sich Olivin, Augit und kleine Mengen von Plagioklas gleichzeitig aus, später die Hauptmasse

[1] C. Doelter, Zentralblatt für Mineralogie, 1903.

des Augites, bei 1120° beginnt die Hauptmasse des Plagioklases sich auszuscheiden.

Mischung von 15 Magnetit, 75 Labradorit, 10 Augit. Der Schmelzpunkt beträgt 1195 bis 1200°, erhitzt wurde bis 1285°.

Bei 1190° scheidet sich etwas Magnetit und Augit aus.
» 1185° starke Plagioklasbildung.
» 1180° Magnetit und Augit.
» 1170 bis 1140° Ausscheidung von Plagioklas und Wachsen der Plagioklaskristalle.
» 1080° scheiden sich neuerdings kleine Plagioklase aus.
» 1050° ist alles fest.

Trotzdem hier eine Unterkühlung nicht eintrat, war doch der vorherrschende Plagioklas nicht zu allererst ausgeschieden, sondern es bildet sich vor allem etwas Magnetit und Augit.

Mischung von 45 Eläolith von Miasc, 45 Augit von Monti Rossi, 10 Magnetit vom Mulatto. Schmelzpunkt 1195 bis 1200°. Maximaltemperatur 1245°.

Die erste Ausscheidung beginnt bei zirka 1180°.

Bei 1180° Spuren von Magnetitbildung.
» 1170° weitere Bildung von Magnetitkörnern.
» 1165° einzelne Augitnadeln.
» 1155° sehr starke Augitbildung, daneben etwas Magnetit.
» 1140° weitere starke Augitbildung.
» 1135° keine Veränderung.
» 1130° einzelne Nepheline.
» 1125° Bildung einzelner größerer Augitgruppen, zumeist von faseriger Beschaffenheit, etwas Nephelin.
» 1120° keine Veränderung.
» 1115° Nephelinbildung, in geringer Menge etwas Augit.
» 1105° weitere Nephelinbildung.
» 1100 bis 1080° Nephelinbildung.
» 1040° starr.

Ein Teil der Schmelze, offenbar der Nephelinrest, war glasig erstarrt.

Aus den Untersuchungen geht hervor, daß das Mengenverhältnis, wie schon in der ersten Mitteilung hervorgehoben, im ganzen und großen doch einen beschränkteren Einfluß hat; Olivin, Magnetit, Augit scheiden sich zumeist vor Plagioklas, Leucit, Nephelin ab, wie wir es in den Eruptivgesteinen auch beobachten und nur teilweise gleichzeitig.

Bei zwei Komponenten beobachten wir stärkere Unterkühlung als bei drei Komponenten. Bei großem Überwiegen von Plagioklas gegen Augit scheidet sich bei zwei Komponenten zuerst etwas Augit ab, dann folgt die Hauptmasse des Plagioklases und dann wieder die des restlichen Augits.

Der Magnetit tritt häufig als Neubildung auf, er entsteht aus eisenreichen Augiten und Olivinen.

Der Olivin schied sich auch bei drei Komponenten immer vor dem Labradorit oder Augit aus, ebenso scheidet sich Magnetit vor Augit, Labradorit aus, Augit, Magnetit vor Nephelin. Der eutektische Punkt hat einen geringeren Einfluß, als theoretisch anzunehmen wäre. Den Vergleich der Ausscheidungsfolge mit der der Eruptivgesteine und mit den Versuchen und Beobachtungen an erkalteten Schmelzen behalte ich mir bis zum Schlusse meiner Untersuchungen vor, ebenso die theoretische Erklärung.

Impfversuche.

Ich muß noch einige Impfversuche erwähnen. Geschmolzene Hornblende, in welche Olivin als Impfstoff getaucht worden war, ergab bei Erstarrung außer Augit auch Olivin. Ich bemerke, daß übrigens die Olivinausscheidung aus Hornblendeschmelzen schon von Löwinson-Lessing[1] beobachtet worden war. Im Gegensatze dazu steht eine weitere Beobachtung, nämlich daß bei Gemengen von Olivin-Augit durch Impfen mit Olivin sich in der Nähe der Impfstelle kein Augit oder sehr wenig ausschied, dagegen fand Anreicherung an Olivin statt, beim Impfen mit Augit trat im Gegenteil Ausscheidung von wenig Olivin und mehr Augit ein. Ähnliche Resultate erhielt M. Vučnik[2] mit Gemengen von Albit und Olivin.

---

[1] Congrès géolog. intern. St. Petersburg, 1899.

[2] Zentralblatt für Mineralogie, 1904.

Bei Gemengen kann also durch die Aussaat von Kristallen einer Komponente das Verhältnis der beiden Komponenten quantitativ geändert werden, dies ist aber nur dort möglich, wo die beiden Komponenten dieselbe qualitative Zusammensetzung haben. Bei manchen Verbindungen blieb die Impfung resultatlos; so konnte Granat aus seiner Schmelze durch Impfung mit einem höher schmelzbaren isomorphen Glied der Granatgruppe nicht zur Kristallisation gebracht werden. Auch der Versuch, aus Analcim durch Impfung mit Leucit Kristalle eines Natronleucits zur Kristallisation zu bringen, mißlang.

Resultate.

Die Resultate dieser Versuche bestätigen also sowohl meine früheren Beobachtungen als auch die durch Beobachtung erkalteter Silikatschmelzen erhaltenen.

Gewisse Silikate haben die Tendenz, sich zuerst auszuscheiden. Von Nichtsilikaten gehören hieher außer Magnetit auch Korund und Eisenglanz sowie Spinell. Olivin scheidet sich immer vor Augit und vor Labradorit aus, auch vor Nephelin. Der eutektische Punkt fällt oft mit dem Schmelzpunkt zusammen.

Die Reihenfolge bei Augit-Labradoritgemengen ist zumeist die, daß Augit sich zuerst ausscheidet, aber namentlich bei Gegenwart einer dritten Komponente kann hier bei geringer Unterkühlung bei vorherrschendem Labradorit die Ausscheidung so vor sich gehen, daß anfangs nur sehr wenig Augit ausgeschieden wird, dann die Hauptmasse des Labradorits, dann der restliche Augit oder die eutektische Mischung.

Die Ursache, warum gewisse Substanzen die Tendenz haben, unabhängig von ihrer Menge sich zuerst auszuscheiden, liegt vor allem in der Schwerlöslichkeit der betreffenden Verbindungen im restlichen Magma. Der Schmelzpunkt hat wahrscheinlich keinen direkten Einfluß. In der dissoziierten Schmelze sind teils Oxyde vorhanden (neben freien Ionen), teils kompliziertere Al-haltige Moleküle.

Es erfolgt chemische Reaktion nach den Affinitäten. Die nun gebildeten Oxyde und einfache Salze sind schwer löslich

und können sich abscheiden (eine Ausnahme macht der Quarz, der aber bei hoher Temperatur nicht existenzfähig ist). Die Reihenfolge der Ausscheidungen stimmt mit der der Stabilität bei hoher Temperatur und dem Kristallisationsvermögen überein. Die zuerst ausgeschiedenen Substanzen besitzen große Stabilität bei hoher Temperatur und großes Kristallisationsvermögen. Ein direkter Zusammenhang mit der Basizität braucht nicht angenommen zu werden.

Immer bildet sich, wo in einer Schmelzlösung MgO und SiO_2 vorhanden sind, entweder Mg_2SiO_4 oder ein Mg-Pyroxen (Enstatit oder monokliner Mg-Augit), wie auch andrerseits MgO und Al_2O_3 leicht zu Spinell zusammentreten und FeO sich mit Fe_2O_3 zu Magneteisen verbindet, das sind lauter bei hoher Temperatur stabile Verbindungen, sie sind offenbar im Rest-Magma schwer löslich und besitzen auch großes Kristallisationsvermögen. Korund, Spinell, Magnetit, Olivin, Augit sind auch diejenigen Verbindungen, welche sich aus der Schmelzlösung zuerst ausscheiden. Korund, Spinell könnten als metastabil angesehen werden, da sie sich meist nur bei rascher Abkühlung bilden; jedenfalls sind sie aber bei sehr hoher Temperatur diejenigen, die sich am leichtesten bilden.

Alle die zuerst ausgeschiedenen Verbindungen haben auch großes Kristallisationsvermögen und große Kristallisationsgeschwindigkeit.

Würde man bezüglich der Affinität Mg-, Ca-Silikate einerseits, K-, Na-Silikate andrerseits vergleichen, so könnte man zu dem Resultate kommen, daß bei letzteren die Affinität von K, Na größer ist zu SiO_2 als die von Ca, Mg zu SiO_2. Wir haben aber bekanntlich unter den Mineralien keine reinen K- und Na-Silikate, sondern nur solche Alumosilikate. Wenn also die Ionisierungstendenz der Alkalimetalle größer ist als die der Erdalkalimetalle, wie Abegg und Bodländer[1] wohl mit Recht annehmen, so wird bei Alumosilikaten die Sachlage sich ändern.

Die Affinität von Na und K dürfte bei diesen komplexen Verbindungen für SiO_2 wohl eher geringer sein. Aluminium

[1] Zeitschr. für anorgan. Chemie, XX, 1899.

hat nach Abegg und Bodländer große Tendenz zur Komplexbildung.

Leider liegen keine Untersuchungen über die Dissoziation verschiedener geschmolzener aluminiumhaltiger und aluminiumfreier Silikate vor; ohne Kenntnis derselben lassen sich die Verhältnisse schwer verfolgen. Die Versuche von Barus und Iddings[1] beziehen sich nur auf drei geschmolzene Gesteinsmagmen, es läßt sich daraus nur ersehen, daß das saure stärker dissoziiert war als das basische, inwiefern aber darin der Aluminiumgehalt eine Rolle spielt, wissen wir nicht.

Vergleich der Silikatschmelzlösungen mit wässerigen Lösungen.

In meiner ersten Mitteilung besprach ich ausführlicher einen Unterschied zwischen Silikatschmelzen und wässerigen Lösungen in Bezug auf die Schmelzpunktserniedrigung sowie den eutektischen Punkt bei Silikatgläsern. Seither habe ich noch die Resultate mehrerer anderer Versuchsreihen vor mir gehabt und sie bekräftigen mich in der Ansicht, daß wohl Unterschiede vorliegen und daß die van't Hoff'sche Formel für die Gefrierpunktserniedrigung bei Silikatschmelzen kaum anwendbar sein dürfte.

Ob die Silikatschmelzen den Gesetzen der verdünnten Lösungen folgen, ist auch noch keineswegs festgestellt, wenn auch andrerseits eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür spricht, aber Abweichungen sind sicher. Ich habe früher einige Unterschiede gezeigt. (Die Silikatschmelzen, I. Mitteilung.)[2]

Was die Berechnung des Molekulargewichtes durch die Formel $t = \frac{m}{M}\Delta$, worin $\Delta = \frac{0 \cdot 02\, T^2}{R}$ ist, anbelangt, so kann sie nur dann berechtigt sein, wenn man verdünnte Lösungen nehmen würde und solche Silikate, welche keine chemischen Umsetzungen im Schmelzflusse miteinander eingehen. Es ist ziemlich sicher, daß bei verschiedenen Konzentrationen t nur

[1] American Journ. of science, 1894.

[2] Diese Sitzungsber., Februarheft, 1904.

wenig Unterschiede zeigt und dieses spricht nicht für die Anwendbarkeit der Formel.

Die bisherigen Berechnungen an verschiedenen Silikatgemengen ergaben vor allem:

1. einen geringen Einfluß der Konzentration,

2. meist eine zu geringe Schmelzpunktserniedrigung, selten eine zu große,

3. nur dann eine gewisse Übereinstimmung der berechneten Schmelzpunktserniedrigung mit der beobachteten, wenn man ein ziemlich hohes Molekulargewicht der gelösten Komponente annimmt.

In den bisher berechneten Fällen war aber eine gute Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung fast nie zu beobachten und liegt dies nicht nur an der Dissoziation oder Polymerisation und dem Umstande, daß man konzentrierte Lösungen hat, sondern auch an dem, daß auch Reaktionen in der Schmelze stattfinden, wodurch Störungen eintreten, welche die Anwendung der Formel verhindern.

Es sind dann überhaupt nicht mehr die zwei Komponenten, die die Lösung bildeten, vorhanden, sondern mehrere. Ferner zeigen Silikate oft ein Verhalten wie isomorphe Mischungen.

Bei drei Komponenten ergaben sich bei Mischungen von Labradorit, Magnetit, Augit oder Labradorit, Augit, Olivin keine sehr großen Schmelzpunktserniedrigungen und zumeist waren die Unterschiede bei sehr verschiedenen Konzentrationen sehr geringfügige, nur die Mischungen von Albit, Magnetit, Augit zeigen nach einigen vorläufigen Versuchen große Schmelzpunktserniedrigung, die auch mit der Konzentration wechselt.

Alle diese abweichenden Verhältnisse sowie die in der ersten Mitteilung besprochenen zeigen, daß manche Gründe gegen die Anwendbarkeit obiger Formel sprechen.